

И. И. КИТАЙГОРДСКИЙ, Н. Н. КАЧАЛОВ, В. В. ВАРГИН, К. С. ЕВСТРОПЬЕВ,  
Д. Б. ГИНЗБУРГ, М. С. АСЛановА, И. Е. ГУРФИНКЕЛЬ, А. П. ЗАК, А. Е. КОТЛЯР,  
Н. М. ПАВЛУШКИН, Г. Г. СЕНТЮРИН, С. И. СИЛЬВЕСТРОВИЧ, Ф. Г. СОЛИНОВ,  
Н. В. СОЛОМИН, Б. С. ТЕМКИН

D4

# ТЕХНОЛОГИЯ СТЕКЛА

*Под общей редакцией*  
И. И. КИТАЙГОРДСКОГО

Издание третье, переработанное

*Допущено*  
Министерством высшего и среднего специального  
образования СССР в качестве учебника для  
технологических вузов



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ЛИТЕРАТУРЫ ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ, АРХИТЕКТУРЕ  
И СТРОИТЕЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ  
Москва — 1961

Раздел второй

## Основы технологий стекла

Глава IV

### Теоретические основы стекловарения

#### Введение

Процесс стекловарения протекает в сложной обстановке, создаваемой рядом химических, физических и технологических факторов.

В реальных производственных условиях отдельные этапы этого процесса трудно выделить изолированно. Однако для ясного освоения процесса стекловарения в целом, знание элементов, из которых он слагается, необходимо и важно.

Процесс стекловарения состоит из пяти стадий.

Первая стадия — силикатообразование — характеризуется тем, что к концу ее: а) в шихте не остается отдельных составляющих ее компонентов (нет отдельно песка, соды, сульфата, мела и пр.); б) большинство газообразных шихты улетучивается; в) основные химические реакции в твердом состоянии между компонентами шихты закончены.

Для обычных натриево-кальциевых стекол эта стадия завершается при 800—900°. Фриттование шихты, которое практиковалось в древности и рекомендовалось еще в прошлом веке, есть, собственно говоря, осуществление стадии силикатообразования.

Вторая стадия — стеклообразование — характеризуется тем, что к ее концу масса становится прозрачной, т. е. в ней отсутствуют непроваренные частицы шихты, однако она пронизана большим количеством пузырей и свищей, т. е. неоднородна. Для обычных стекол эта стадия завершается при 1150—1200°.

Третья стадия — дегазация — характеризуется тем, что к ее концу стекломасса освобождается от видимых газовых включений, и тем, что устанавливается равновесное состояние между стекломассой (жидкой фазой) и газами, остающимися в самой стекломассе (газовая фаза).

Для обычных стекол этот этап завершается при 1400—1500°. Вязкость стекломассы составляет около 100 пуз.

Четвертая стадия — гомогенизация — характеризуется тем, что к ее концу стекломасса освобождается от свищей и становится однородной. Колебания в показателях преломления отдельных частей стекломассы минимальные. Так, в оптическом стекле эти колебания не превышают  $\pm 0,0005$ .

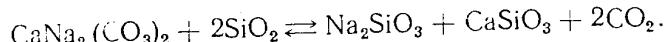
Для обычных стекол, эта стадия может быть завершена при темпе-

что уже при  $600^\circ$  образовавшаяся двойная соль  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$  при взаимодействии с  $\text{SiO}_2$  начинает выделять  $\text{CO}_2$ .

Это подтверждает кривая нагревания двойной смеси  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 4\text{SiO}_2$ , первый эндотермический эффект на которой наблюдается также при температуре  $600^\circ$ .

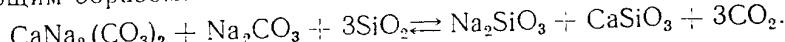
Таким образом, при постепенном нагревании содовой шихты сначала образуется двойная соль  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ , которая взаимодействует с  $\text{SiO}_2$  при более низких температурах (около  $600^\circ$ ).

Разложение двойной соли сопровождается выделением  $\text{CO}_2$  по реакции



Эта реакция протекает в температурном интервале  $600-830^\circ$ . При  $740-800^\circ$  плавится эвтектика  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Взаимодействие эвтектического сплава с  $\text{SiO}_2$  можно представить следующим образом:



При  $855^\circ$  плавится  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . При  $912^\circ$  диссоциирует  $\text{CaCO}_3$ , а при  $1010^\circ$  непрореагировавшая  $\text{CaO}$  образует с  $\text{SiO}_2$   $\text{CaSiO}_3$ .

Если шихта сплавляется на кварцевой муке при температуре около  $1200^\circ$ , то получается сплав, который при охлаждении образует стекло.

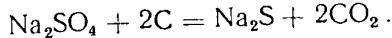
Ниже приводятся реакции, протекающие в трехкомпонентной шихте  $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2)$  при постепенном ее нагревании до  $1200^\circ$ .

Реакции	Температура в град.
Образование $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$	ниже $600^\circ$
$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2$	$600-830^\circ$
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	$720-900^\circ$
Образование и плавление эвтектики $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$	$740-800^\circ$
Плавление двойного карбоната $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$	$813^\circ$
Плавление $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$855^\circ$
Диссоциация $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	$912^\circ$
$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$	$960^\circ$
$\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3$	$1010^\circ$

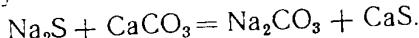
На рис. 45-48 даны микроснимки шлифов с образцов содовой шихты, подвергнутой нагреванию при температурах  $1100$  (рис. 45),  $1200$  (рис. 46),  $1300$  (рис. 47) и  $1400^\circ$  (рис. 48).

#### Сульфатная шихта ( $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} + \text{CaCO}_3$ ).

Реакции силикато- и стеклообразования в сульфатной шихте протекают значительно сложнее, чем в содовой. Выделение  $\text{CO}_2$  начинается при температуре  $620^\circ$  и обусловлено восстановлением сульфата натрия до сульфида по реакции



Образовавшийся сульфид натрия, взаимодействуя с углекислым кальцием, образует углекислый натрий и сульфид кальция:



Эти реакции протекают весьма энергично при  $740-800^\circ$ .

Образовавшийся углекислый натрий, реагируя с углекислым кальцием, образует двойной кальциево-натриевый карбонат  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ .

который, как и в содовой шихте, реагируя с  $\text{SiO}_2$ , образует метасиликат кальция и метасиликат натрия с выделением углекислоты

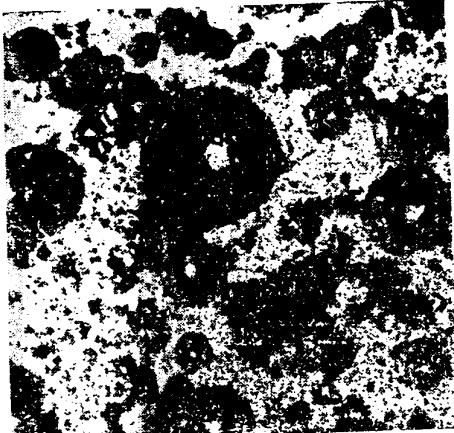
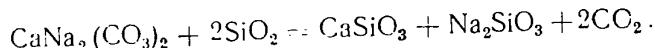


Рис. 45. Микрофотография содовой шихты для оконного стекла (выдержка 1 час при 1100°)

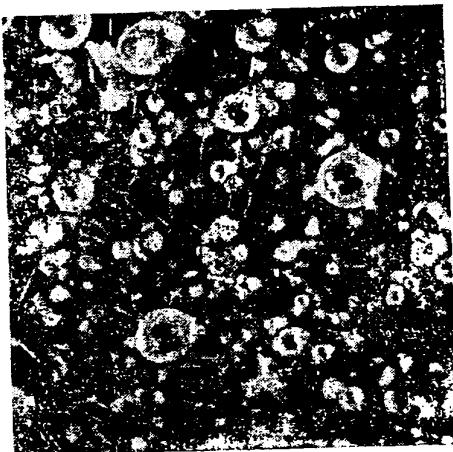


Рис. 46. Микрофотография содовой шихты для оконного стекла (выдержка 1 час при 1200°)

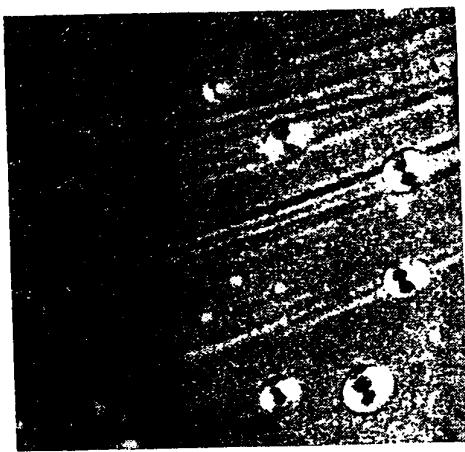


Рис. 47. Микрофотография содовой шихты для оконного стекла (выдержка 1 час при 1300°)

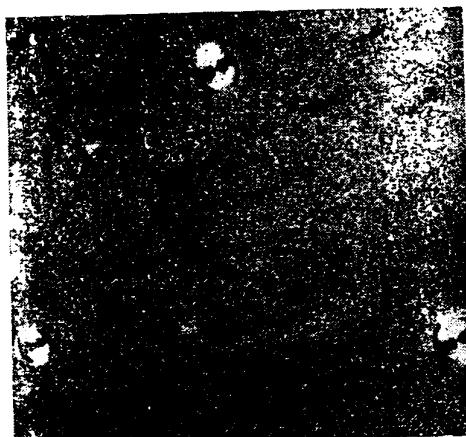
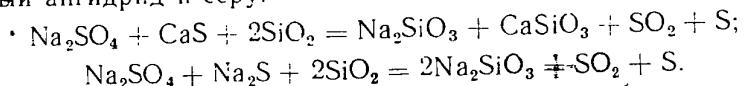


Рис. 48. Микрофотография содовой шихты для оконного стекла (выдержка 1 час при 1400°)

При температуре 865° сульфат натрия и сульфид кальция, взаимодействуя с  $\text{SiO}_2$ , образуют метасиликат натрия, метасиликат кальция, сернистый ангидрид и серу:



Восстановление сульфата натрия полностью заканчивается при температуре, близкой к температуре его плавления 884°, так как эвтектика

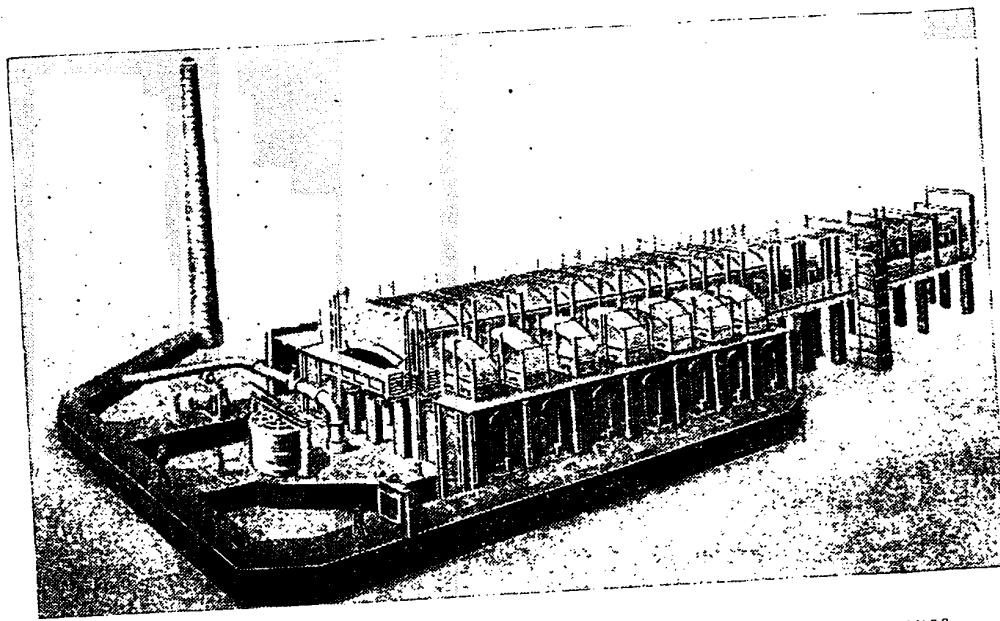


Рис. 104. Общий вид ванной стекловаренной печи для листового стекла

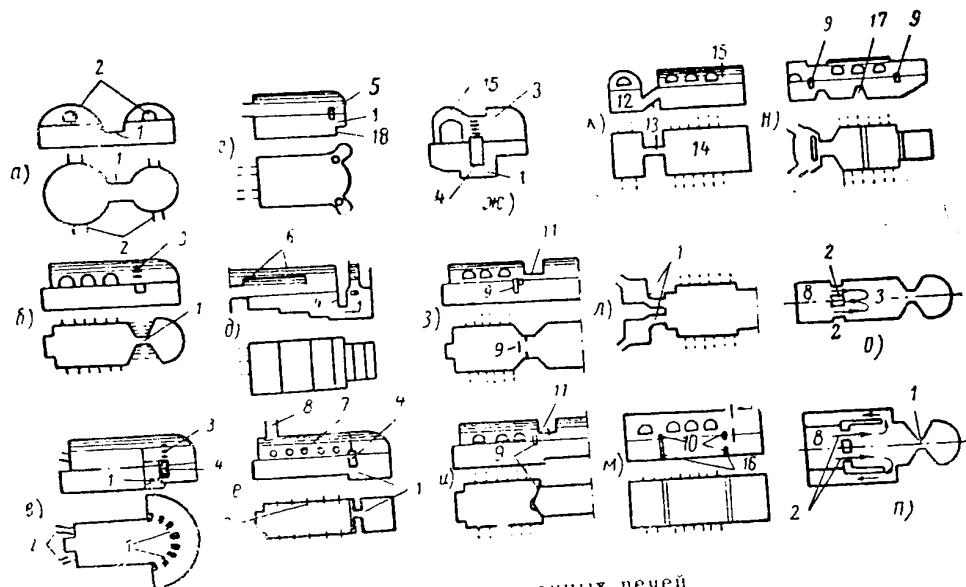


Рис. 105. Схемы ванных печей

*a* — с протоком и самостоятельными газовыми пространствами; *b* — с протоком и решетчатой ширмой в газовом пространстве; *c* — с несколькими протоками и решетчатой ширмой в газовом пространстве, разделяемым решетчатой ширмой; *d* — рекуперативная со ступенчатым дном, полковообразное вертикальное направление факела; *e* — «прямого нагрева» с противоточным движением газов и шихты; *ж* — с заглубленным протоком; *з* — с лоджами, пережимом и сниженной аркой свода; *и* — то же, но без пережима; *к* — трехзонная с выделенной зоной варки, соединенной лотком с зоной освещения; *л* — с алюминиевыми бассейнами для варки стекла; *м* — трехзонная с порогами и лоджами; *о* — рекуперативная с подковообразным пламенем; *п* — то же, с продольным пламенем; *ж* — проток; *2* — горелка; *3* — решетчатый экран; *4* — перегородка в стекломассе; *5* — тело, замыкающее проток с переменной глубиной погружения; *6* — двойной свод; *7* — газовая горелка полного смещения или форсунка для жидкого топлива; *8* — рекуператор; *9* — лодка; *10* — охлаждаемая водой труба; *11* — сниженная секция свода; *12* — бассейн для варки; *13* — лоток для стекломассы; *14* — бассейн для освещения; *15* — пламенное пространство для варки; *16* — лоток для стекломассы; *17* — порог-выступ дна; *18* — порог-стенка

## Раздел пятый

# Сырье и шихта

## Глава XII

### Сырьевые материалы

#### 1. Общие положения

Сырьевые материалы для производства стекла делятся на две группы.

Первая группа содержит главные материалы, посредством которых в стекломассу вводятся кислотные, щелочные и щелочноземельные окислы для получения стекол с определенными физико-химическими свойствами.

Вторая группа содержит вспомогательные материалы, применяемые для придания стекломассе тех или иных необходимых свойств и для ускорения варки. К ним относятся осветлители, обесцвечиватели, красители, глушители, окислители, восстановители и ускорители варки.

В стеклоделии применяют также горные щелочесодержащие породы, каолин, полевые шпаты и пегматиты, силикат натрия, стекольный бой и отходы производства, содержащие одновременно кислотные и основные окислы.

Кроме сырьевых материалов, непосредственно применяемых в стекловарении, используют также материалы, предназначенные для обработки разных видов стеклянных изделий.

#### 2. Главные материалы

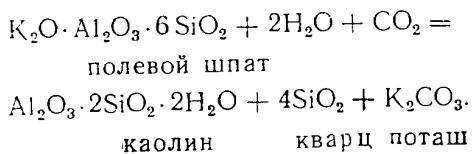
##### Кислотные окислы

Кремнезем (двуокись кремния)  $SiO_2$ . Молекулярный вес 60,06. Удельный вес 2,65.

Кремнезем — важнейшая составная часть промышленных стекол; он встречается в природе в кристаллической и аморфной формах. Кристаллический кремнезем существует главным образом в виде кварца, представляющего собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при  $1713^\circ \pm 5$ . Температура кипения  $SiO_2$   $2590^\circ$ .

Встречаются следующие разновидности кварца: горный хрусталь, представляющий собой прозрачные призматические кристаллы с удельным весом 2,65; дымчатый топаз, окрашенный в темно-коричневый цвет; аметист, окрашенный окислами марганца и железа в лилово-красный или розовый цвета. К тонкокристаллическим разновидностям кварца, смешанного с некоторыми другими веществами, относятся яшма, агат и др. Кремнезем встречается также в виде минералов — тридимита (удельный вес 2,32) и кристобалита (удельный вес 2,3). Из аморфных разновидностей известны трепел, опал, диатомит.

Широко распространенные в земной коре кварцевые горные породы, полевые шпаты и др. под действием различных природных факторов и главным образом воды и содержащейся в ней некоторого количества угольного ангидрида, изменений температуры и др. постепенно разрушаются (выветриваются) с образованием кварца. В частности, процесс разрушения полевого шпата может быть представлен следующей схемой:



Нерастворимыми продуктами разрушения являются кварц и каолин. Кварц либо оседает в виде песка на месте образования, либо под действием потоков воды переносится с места на место, при этом сначала оседают более крупные частицы песка, а затем — более мелкие. Каолин, состоящий главным образом из каолинита, является основной составной частью глин как белых, так и окрашенных в бурый цвет примесями окиси железа. Поташ растворяется и уносится водой.

Вместе с зернами кварцевого песка осаждаются также глиноzemистые частицы и минералы: полевой шпат, слюда, роговая обманка, рутил, циркон, магнетит и др. Таким образом, кварцевый песок, являющийся продуктом механического разрушения и химического разложения горных пород, обычно загрязнен разными примесями.

Для большинства стеклянных изделий кварцевый песок является основным сырьевым компонентом. Содержание его в шихте составляет 60—70% и выше. Качество кварцевого песка характеризуется химическим, зерновым и минералогическим составом.

Исходным материалом для введения кремнезема в стекло, кроме кварцевого песка, может быть также молотый кварц, содержащий меньшее количество окислов железа, чем песок. Горный хрусталь — наиболее чистый материал.

Кварцевые пески широко распространены по всему Советскому Союзу; по качеству и мощности запасов они вполне удовлетворяют требованиям нашей стекольной промышленности.

Наиболее известны следующие месторождения песка: Люберецкое (ст. Люберецы, Ленинской ж. д., Московской обл.); Часов-Ярское (ст. Часов-Яр, Южно-Донецкой ж. д., Сталинской обл.); Новоселовское (Южной ж. д., Харьковской обл.); Попаснянское (Луганской обл.); Латинское (ст. Латная, Московско-Донбасской ж. д.); Будское (д. Буды, Орловской обл.); Ташлинское (Ульяновской обл.); Неболчинское (ст. Неболчи, Кировской ж. д., Ленинградской обл.); Лоевское (Гомельской обл.).

**Химический состав.** Качество кварцевого песка определяется количественным содержанием кремнезема и примесей. Высокосортные квар-

шает склонность к кристаллизации; несколько повышает вязкость натриево-кальциевых стекол при замене  $\text{SiO}_2$  и более значительно при замене  $\text{Na}_2\text{O}$  или  $\text{CaO}$ . Глинозем вводят в состав промышленных стекол — листового, бутылочного и сортового в количестве 2—3%, а также вместе с борным ангидридом — в состав термометрического стекла, жароупорной и химической посуды.

### Окислы щелочных металлов $\text{R}_2\text{O}$

#### Окись натрия $\text{Na}_2\text{O}$

Молекулярный вес 62, удельный — 2,27.

Окись натрия вводят в состав шихты посредством сульфата и соды.

**Сульфат натрия**  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Молекулярный вес 142,06, удельный — 2,7.

Различают два вида сульфата: природный и искусственный. Искусственный сульфат является побочным продуктом в производстве соляной кислоты на заводах химической промышленности.

Природный сульфат встречается чаще в виде мирабилита — десятиводной соли состава  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а также тенардита — безводного кристаллического сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и астраханита — двойной сульфат натрия и магния  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Природный сульфат должен быть белого цвета (допускается зеленовато-желтый оттенок), в 1-м сорте (на сухое вещество) должно содержаться:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не менее 96,5%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не более 0,01%,  $\text{NaCl}$  не более 1%, сернокислого кальция не более 0,8%, влаги не более 3%, нерастворимого в воде остатка не более 1,5%.

Крупнейшие сульфатные месторождения расположены в Прикаспийском и Приаральском районах, и в Кулундинской степи (озеро Кучук). Ряд менее богатых или менее исследованных месторождений находится в Западной Сибири (озера Эйбеты, Анж-Булат, Мормышанское), Казахстане (Прибалхашское), Грузии и др.

Мирабилит выделяется в виде прозрачных, бесцветных, иногда крупных кристаллов моноклинической системы, содержащих 10 молекул воды при пониженной температуре, из насыщенных рассолов соляных водоемов, содержащих сернокислый магний, хлористый натрий и относительно небольшое количество хлористого магния. Мирабилит, содержащий 19,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 24,8%  $\text{SO}_3$ , 56%  $\text{H}_2\text{O}$ , почти не применяют на стекольных заводах вследствие значительного количества содержащейся в нем воды.

Безводный сульфат  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , получаемый преимущественно из мирабилита путем естественного или искусственного обезвоживания, состоит из 43,7%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 56,3%  $\text{SO}_3$ . Из 100 вес. ч. безводного сульфата в стекло переходит 43,7 вес. ч. Безводный сульфат плавится без разложения при 884° и разлагается при 1200—1220°.

Тенардит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  представляет собой бесцветные или окрашенные в сероватый цвет кристаллы (с удельным весом 2,68). В нем обычно содержатся примеси поваренной соли (5—7%), сернокислого кальция (4%) и магния (5%). Месторождения тенардита встречаются в ряде озер Средней Азии.

Астраханит  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — бесцветный или окрашенный в желтоватый и красноватый цвет минерал, содержащий значительное количество  $\text{MgSO}_4$  (около 34%),  $\text{NaCl}$  (до 8%) и  $\text{CaSO}_4$  (до 4%).

Для разложения  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в шихту вводят восстановитель (углерод) в виде кокса, антрацита, древесного угля в измельченном виде, а также древесных опилок и стружек. Теоретически для восстановления сульфата натрия требуется 4,22% углерода; практически же вводят 6,5% и больше.

Отходы производств. В стекольном производстве применяют доменные шлаки, отходы марганцевых руд и другие отходы различных производств.

Доменные шлаки содержат (в %):  $\text{SiO}_2$  — 35—65,  $\text{CaO}$  — 30—45,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 5—20,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — до 5, S — 2—4, марганца — до 2 и щелочей — до 2. Доменные шлаки иногда являются готовым стеклообразным материалом с температурой плавления в зависимости от химического состава — от 1100 до 1350°. Их можно использовать для производства тары зеленого и оранжевого цветов.

Отходы марганцевых руд имеют следующий химический состав (в %):  $\text{MnO}_2$  — 38—50,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,85—3,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 3,5,  $\text{CaO}$  — 1,7—4,3 и  $\text{Na}_2\text{O}$  — 2,5—3,3, нерастворимый остаток — 31—44.

Эти отходы можно использовать в производстве окрашенного стекла, а также марблита.

### 3. Вспомогательные материалы

#### Осветлители

Осветлители — материалы, вводимые в шихту и способствующие при высоких температурах освобождению стекломассы от крупных и мелких пузырей, т. е. ее осветлению. К таким материалам относятся мелкие пузьри, т. е. ее осветлению. К таким материалам относятся сульфат натрия, хлористый натрий, трехокись мышьяка, селитра, фтористые и аммонийные соли.

Сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  вводят в шихту в количестве 0,5—1%; действие его как осветлителя зависит от температуры и продолжительности варки.

Хлористый натрий  $\text{NaCl}$  (молекулярный вес 58,45, удельный — 1,5). Вводится в шихту в количестве 0,5—1%.

Трехокись мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  (молекулярный вес 197,82, удельный — 3,7). Получается из мышьяковистой руды — мышьяковистого пирита  $\text{FeAsS}$  способом возгонки. Благоприятно влияет на осветление стекломассы трехокись мышьяка при погружении ее в виде куска в расплавленную стекломассу. Мышьяк  $\text{As}_2\text{O}_3$  при этом частично возгоняется, и выделяющиеся пары вызывают энергичное бурление стекломассы и освобождение ее от пузырей.

Трехокись мышьяка применяют также для устранения красноватого оттенка, появляющегося в результате избыточного количества обесцвечивателей — селена или перекиси марганца.

При действии трехокиси мышьяка на стекломассу, окрашенную перекисью марганца, она переходит в окись марганца:  $4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ ; затем окись марганца восстанавливается трехокисью мышьяка в бесцветную зажись марганца.

Селитра  $\text{NaNO}_3$  (молекулярный вес 85, удельный — 2,25). Температура плавления 318°. При введении в шихту в количестве 1—1,5% способствует осветлению стекломассы.

Добавки трехокиси мышьяка в количестве 0,15—0,25% и селитры 1—1,5% следует рекомендовать для осветления натриево-кальциевых стекол.

Фтористые соединения. Введение 2—4% плавикового шпата  $\text{CaF}_2$  вместо  $\text{CaO}$  из известняка улучшает осветление стекломассы.

Аммонийные соли. В качестве осветлителей применяют: азотнокислый аммоний  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (молекулярный вес 80,05, удельный — 1,73; температура плавления 169,6°);

**Фосфорнокислые соединения известны в следующем виде:**

Фосфорнокальциевая соль  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (молекулярный вес 310,19, удельный — 3,18) — белый аморфный порошок.

Для глушения стекла наиболее распространенным материалом является костяная зола из фосфорнокислых соединений. Она содержит от 67 до 85%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , от 2 до 3% фосфорномагниевой соли, небольшие количества фтористого кальция и извести;

кислый фосфорнокислый кальций  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (молекулярный вес 172,1, удельный — 2,32);

кислая фосфорнатриевая соль  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (молекулярный вес 358,17, удельный — 1,5).

Преимущество искусственно изготовленной фосфорнокислой соли перед костяной золой заключается в постоянстве состава.

Известен также апатит — натуральная фосфорнокальциевая соль  $\text{Ca}_4(\text{CaF})(\text{PO}_4)_3$  или  $\text{Ca}_4(\text{CaCl})(\text{PO}_4)_3$ , содержащая до 3% фтора, до 6% хлора, около 41%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и около 50%  $\text{CaO}$ . Апатит применяется для производства глущенного стекла.

Для глушения стекла также применяют:

окись олова  $\text{SnO}_2$  (молекулярный вес 150,7, удельный — 6,6—6,9);

трехокись мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  (молекулярный вес 197,82, удельный — 3,9);

окись циркония  $\text{ZrO}_2$  (молекулярный вес 123,22, удельный — 5,7);

тальк  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (молекулярный вес 379,34, удельный — 2,6—2,8) — минерал белого или зеленоватого цвета, нередко содержит примеси — окислы железа и марганца.

#### Окислители и восстановители

Цветные стекла варят как в окислительных, так и в восстановительных условиях. Соответствующие условия варки достигаются регулированием характера пламени в печи, а также добавлением в шихту окислителей или восстановителей.

**Окислители.** К числу окислителей относятся натриевая и калиевая селитры. Сильное окислительное действие достигается при совместном применении селитры и трехокиси мышьяка; последняя переходит в пятиокись, которая является окислителем для некоторых красителей. Калиевая селитра имеет преимущество перед натриевой; она разлагается при более высокой температуре, что способствует более эффективному окислительному действию.

**Восстановители.** К числу восстановителей относятся:

углерод, который вводят в шихту в виде кокса, антрацита, древесного угля, древесных опилок и разных углеродистых соединений;

винный камень  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  или виннокаменная кислота  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , применяемая при изготовлении медного рубина, при сребрении зеркал и др.;

соединения олова в виде закиси олова  $\text{SnO}$ , двухлористого олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и оловянных опилок  $\text{Sn}$ , применяемых при изготовлении рубинов;

соединения сурьмы в виде трехокиси  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и металлической сурьмы;

трехокись мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$  — по отношению к некоторым красителям ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) является хорошим восстановителем;

металлические алюминий и магний, являющиеся сильными восстановителями.